

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重合前の電極物質が塗布された集電体を内部に載置するための圧力容器と、
前記圧力容器内を所定圧力に加圧するための加圧手段と、
前記重合前の電極物質が前記所定圧力の前記圧力容器内で重合するために必要なエネルギーを供給するエネルギー供給手段と、
を有することを特徴とするリチウムイオン２次電池の製造装置。

【請求項 2】

前記エネルギー供給手段は、前記圧力容器内を加熱する加熱装置、前記重合前の電極物質に超音波を照射する超音波照射装置、前記重合前の電極物質に紫外線を照射する紫外線照射装置のうち少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン２次電池の製造装置。

10

【請求項 3】

前記所定圧力は、 $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のバイポーラ電池の製造装置。

【請求項 4】

重合前の電極物質が塗布された集電体を圧力容器内に載置する段階と、
前記圧力容器内を所定圧力に加圧する段階と、
前記所定圧力に加圧された前記圧力容器内で前記重合前の電極物質が重合するために必要なエネルギーを供給する段階と、
を有することを特徴とするリチウムイオン２次電池の製造方法。

20

【請求項 5】

重合前の正極物質を集電体の第 1 の面に塗布する段階と、
前記重合前の正極物質が塗布された前記集電体を圧力容器内に載置する段階と、
前記圧力容器内を所定圧力に加圧する段階と、
前記所定圧力に加圧された前記圧力容器内で前記重合前の正極物質が重合するために必要なエネルギーを供給する段階と、
重合前の負極物質を前記集電体の第 2 の面に塗布する段階と、
前記重合前の負極物質が塗布された前記集電体を前記圧力容器内に載置する段階と、
前記圧力容器内を所定圧力に加圧する段階と、
前記所定圧力に加圧された前記圧力容器内で前記重合前の負極物質が重合するために必要なエネルギーを供給する段階と、
を有することを特徴とするリチウムイオン２次電池の製造方法。

30

【請求項 6】

前記正極物質は、リチウム－遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含み、
前記負極物質は、カーボンまたはリチウム－遷移金属複合酸化物からなる負極活物質を含むことを特徴とする請求項 5 記載のバイポーラ電池の製造方法。

【請求項 7】

前記所定圧力は、 $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のバイポーラ電池の製造方法。

40

【請求項 8】

請求項 5 ～ 7 のいずれか一つに記載のリチウムイオン２次電池の製造方法により製造された電極の間に電解質を挟んで複数の集電体を積層したことを特徴とするリチウムイオン２次電池。

【請求項 9】

前記電解質は、固体高分子電解質であることを特徴とする請求項 8 記載の特徴とするリチウムイオン２次電池。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 記載のリチウムイオン２次電池を複数個、並列および／または直列に接続したことを特徴とする組電池。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の組電池を車輪を駆動するためのモータの電源として用いたことを特徴とする自動車。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、リチウムイオン 2 次電池の製造装置、リチウムイオン 2 次電池の製造方法、リチウムイオン 2 次電池、リチウムイオン 2 次電池よりなる組電池、およびこの組電池を用いた自動車に関する。

【0002】**【従来の技術】**

リチウムイオン 2 次電池の中には、集電体の少なくとも 1 表面に電極を形成し、この電極の間に電解質を挟むようにして積層された構造の電池がある。

【0003】

従来、このような構造のリチウムイオン 2 次電池における電極部分の製造方法としては、フッ素系樹脂材料よりなるバインダを用いて電極を完成させた後、高分子電解質を溶解させて、このバインダに含浸させる方法がある（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0004】**【特許文献 1】**

特開 2000-138073 号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、従来の製造方法では、電極活物質となる電解質をバインダ内に十分に充填することができないという問題がある。これは、たとえば電解質を溶解させる際に用いる溶媒の量が少ないと、粘度が高くなるためバインダ内に十分に行き渡らず充填率が低くなる原因となる。一方、溶媒の量が多いと、溶媒を蒸発させた後にバインダ内に残る電解質そのものの量が少なくなってしまう、やはり電解質の充填量が低下してしまうのである。

【0006】

そこで本発明の目的は、集電体の少なくとも 1 表面に電極が形成された構造のリチウムイオン 2 次電池において、電極における活物質の充填密度を向上することのできるリチウムイオン 2 次電池の製造装置を提供することである。

【0007】

また、本発明の目的は、集電体の少なくとも 1 表面に電極が形成された構造のリチウムイオン 2 次電池において、電極活物質の充填密度を向上することのできるリチウムイオン 2 次電池の製造方法を提供することであり、また、電極活物質の充填密度を向上したリチウムイオン 2 次電池を提供することである。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するための本発明は、重合前の電極物質が塗布された集電体を内部に載置するための圧力容器と、前記圧力容器内を所定圧力に加圧するための加圧手段と、前記重合前の電極物質が前記所定圧力の前記圧力容器内で重合するために必要なエネルギーを供給するエネルギー供給手段と、を有することを特徴とするリチウムイオン 2 次電池の製造装置である。

【0009】

また、本発明は、重合前の電極物質が塗布された集電体を圧力容器内に載置する段階と、前記圧力容器内を所定圧力に加圧する段階と、前記所定圧力に加圧された前記圧力容器内で前記重合前の電極物質が重合するために必要なエネルギーを供給する段階と、を有することを特徴とするリチウムイオン 2 次電池の製造方法である。

【0010】

また、本発明は、重合前の正極物質を集電体の第 1 の面に塗布する段階と、前記重合前の

10

20

30

40

50

正極物質が塗布された前記集電体を圧力容器内に載置する段階と、前記圧力容器内を所定圧力に加圧する段階と、前記所定圧力に加圧された前記圧力容器内で前記重合前の正極物質が重合するために必要なエネルギーを供給する段階と、重合前の負極物質を前記集電体の第2の面に塗布する段階と、前記重合前の負極物質が塗布された前記集電体を前記圧力容器内に載置する段階と、前記圧力容器内を所定圧力に加圧する段階と、前記所定圧力に加圧された前記圧力容器内で前記重合前の負極物質が重合するために必要なエネルギーを供給する段階と、を有することを特徴とするリチウムイオン2次電池の製造方法である。

【0011】

また、本発明は、前記リチウムイオン2次電池の製造方法により製造された電極の間に電解質を挟んで複数の集電体を積層したことを特徴とするリチウムイオン2次電池である。

10

【0012】

また、本発明は、前記リチウムイオン2次電池を複数個、並列および／または直列に接続したことを特徴とする組電池である。

【0013】

また、本発明は、前記組電池を車輪を駆動するためのモータの電源として用いたことを特徴とする自動車である。

【0014】

【発明の効果】

本発明のリチウムイオン2次電池の製造装置によれば、電極活物質の充填密度を向上させたリチウムイオン2次電池を製造することができる。

20

【0015】

本発明のリチウムイオン2次電池の製造方法によれば、リチウムイオン2次電池の電極活物質の充填密度を向上させることができる。

【0016】

本発明のリチウムイオン2次電池によれば、リチウムイオン2次電池の電極活物質の充填密度を向上させたので、電池の体積エネルギー密度、体積出力密度、重量エネルギー密度、および重量出力密度を向上することができる。

【0017】

本発明の組電池によれば、電極活物質の充填密度を向上させたリチウムイオン2次電池により組電池としたので、同じエネルギーを取り出すために必要な組電池全体の重量や体積を少なくすることができ、高容量、高出力の電池モジュールを提供することができる。

30

【0018】

本発明の自動車によれば、電極活物質の充填密度を向上させたリチウムイオン2次電池を用いた組電池をモータ駆動用の電源として用いたので、より高出力の自動車を提供することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

(第1の実施の形態)

以下、図面を参照して本発明の第1の実施の形態を説明する。

【0020】

まず、本発明に係るリチウムイオン2次電池電池の製造装置と、これを用いた製造方法について説明する。

40

【0021】

図1は、本発明によるリチウムイオン2次電池の製造装置を説明するための説明図であり、図2～4は本発明によるリチウムイオン2次電池の製造方法を説明するための図面である。

【0022】

この製造装置1は、圧力容器2と、圧力容器2内を加圧するためのガスが入っているガスボンベ3と、ガスボンベ3からのガスを圧力容器2内に導くと共に圧力容器2内の圧力を調整するバルブ4と、圧力容器2内のガスを開放するための圧力開放弁5と、圧力容器2

50

内を加熱するヒーター6と、からなる。

【0023】

圧力容器2は、本発明による製造方法を実施するために必要な圧力（以下、所定圧力と称する）に耐えるもので、その内部に、重合前の電極物質を塗布した集電体（詳細後述）を入れるための内容量を持ったものである。

【0024】

ガスボンベ3は、加圧手段であり、圧力容器2内を所定圧力まで加圧するためのガスを充填したものである。なお、ガスボンベ3のほかにも、さらに加圧ポンプを設けて、圧力容器2内を加圧するようにしてもよい。このようにすることで、ガスボンベ3からのガス圧だけでは圧力容器2内の圧力を所定圧力にできないような場合にも対応することができる。この場合はガスボンベ3と加圧ポンプが加圧手段となる。

【0025】

加圧に使用するガスは、電極物質の重合の際に反応しないものであればよく、たとえば、ヘリウム、アルゴン、キセノンなどの不活性ガス、または窒素ガスなどが好適である。

【0026】

バルブ4は、ガスボンベ3から圧力容器2内に供給するガス量をこのバルブ4の開閉により調整することで、圧力容器2内の圧力を所定圧力となるように調整する。なお、加圧ポンプを設けた場合には、加圧ポンプにより圧力容器2内の圧力を調整してもよい。

【0027】

圧力開放弁5は、圧力容器2内のガスを抜くためのバルブであり、また、圧力容器2内があらかじめ定められた圧力以上となった場合にも圧力容器2内のガスを抜くための安全弁としても機能するものである。なお、安全弁は圧力開放弁5とは別に設けてもよい。

【0028】

ヒーター6（加熱装置）は、圧力容器2内を、集電体に塗布した重合前の電極物質を重合させるために必要な温度まで加熱する。したがって、このヒーター6がエネルギー供給手段となる。

【0029】

なお、エネルギー供給手段としては、このようなヒーター6のほかにも、たとえば、重合前の電極物質に超音波を照射する超音波照射装置、重合前の電極物質に紫外線を照射する紫外線照射装置など、重合前の電極物質を重合させるために必要なエネルギーを供給できるものであればよい。

【0030】

次に、この製造装置1を使用したリチウムイオン2次電池の製造方法について説明する。

【0031】

ここでは、リチウムイオン2次電池として、一つの集電体の両面に正極と負極をそれぞれ形成したバイポーラ電極を持つ電池（バイポーラ電池と称する）の製造を例に説明する。

【0032】

バイポーラ電池は、一つの集電体の両面に正極と負極が形成されており、この集電体の正極と負極との間に電解質を挟んで積層することにより、正極、電解質、負極による単電池を構成し、この単電池が複数積層された構造を持つ。

【0033】

このバイポーラ電池の本発明における製造方法は、まず、集電体に形成する正極活物質となる重合前のスラリー（以下、この重合前のものを正極スラリーと称する）と、負極活物質となる重合前のスラリー（以下、この重合前のものを負極スラリーと称する）とを製造する。

【0034】

そして、図2に示すように、正極スラリー11を、集電体10の片面に塗布する。この正極スラリー11を塗布した集電体10を、図1に示したように、圧力容器2内に載置して、圧力容器2内の圧力を所定圧力まで加圧した後、ヒーター6により加熱して、正極スラリー11を重合させ、正極活物質を集電体10の片面に形成してこれを正極11'（図3

10

20

30

40

50

または図4参照)とする。なお、圧力容器2内に載置する集電体10の枚数は、圧力容器2内の容積に応じて複数枚とするが、その枚数は圧力容器2の内部容積に応じて、適宜調整する。

【0035】

圧力容器2内を加圧するときの所定圧力は、たとえば、0.5~10MPaとする。これは、0.5MPa未満の場合には、重合前の電極が十分に圧縮されず、電極活物質の充填密度が向上しないため好ましくない。一方、10MPaを超えると、スラリーに含まれる電解質の重合が良好に進行せず、電解質の重合が不十分となり、電極の反応性が低下してしまうため好ましくない。

【0036】

一方、温度は、上記圧力範囲において、正極スラリー11が十分に重合する温度である。したがって、正極スラリー11として用いる物質により異なるので、正極スラリー11の物質に応じて適宜調整する。

【0037】

このようにして、集電体10の一面に正極11'を形成した集電体10を圧力容器2内から取り出し、続いて、図3に示すように、この正極11を形成した集電体10の正極11'を形成していない面に負極スラリー12を塗布する。

【0038】

そして、負極スラリー12を塗布した正極形成済みの集電体10を、図1に示したと同様に圧力容器2内に載置して、圧力容器2内の圧力を所定の圧力まで加圧した後、ヒーター6により加熱して、負極スラリー12を重合させ、負極活物質を集電体10の片面に形成してこれを負極12' (図4参照)とする。

【0039】

このときの圧力容器2内の所定圧力も、上記正極形成時と同様に、たとえば、0.5~10MPaとする。この圧力範囲とする理由も上記正極形成の時と同じ理由によるものである。また、温度についても、上記圧力範囲において、負極スラリー12が十分に重合する温度であり、負極スラリー12とする物質により異なるため負極スラリー12の物質に応じて適宜調整する。

【0040】

このように、圧力をかけながら正極スラリー11および負極スラリー12をそれぞれに重合させて、それぞれ正極11'および負極12'を形成することで、それぞれの活物質充填密度の高い電極を集電体10上に形成することができる。

【0041】

その後は、上記のようにして正極11'および負極12'を形成した集電体10を、図4に示すように、電解質13を挟んで積層することによりバイポーラ電池の電池要素15が完成する。なお、電池要素の端部集電体10'は、それぞれの位置に合わせて、正極のみ、または負極のみを上記した方法により形成したものである。

【0042】

そして、この電池要素15は、たとえば、図5に示すように、端部集電体10'に電極タブ23および24を取り付けて、ラミネートバックすることによりバイポーラ電池20として完成する。

【0043】

以下に、本発明による製造方法を用いて製作することのできるバイポーラ電池の構成部材について個別に説明する。

【0044】

〔集電体〕

集電体は、製法上、スプレーコートなどの薄膜製造技術により、いかなる形状を有するものにも製膜積層して形成し得る必要上、たとえば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金などの金属粉末を主成分として、これにバインダ(樹脂)、溶剤を含む集電体金属ペーストを加熱して成形してなるものであり、上記

10

20

30

40

50

金属粉末およびバインダにより形成されてなるものである。このような集電体は、これら金属粉末を1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、製法上の特徴を生かして金属粉末の種類の異なるものを多層に積層したものであってもよい。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを上記金属粉末として用いてなる集電体が好ましい。

【0045】

上記バインダとしては、特に制限されるべきものではなく、たとえば、エポキシ樹脂など、従来公知の樹脂バインダ材料を用いることができるほか、導電性高分子材料を用いても良い。

【0046】

また、集電体としては、上記のような金属粉末とバインダにより形成されてなるもののほかに、上記金属の箔を用いることもできる。

【0047】

これら集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は1~100 μ m程度である。集電体の形状は、製法上の特徴を生かして、電極（正極または負極）の上面ならびに側面外周部も被覆するように形成することも容易であり、機能、性能面からも部位によらず常に略一定の厚さにする必要はない。

【0048】

〔正極（正極活物質層）〕

正極は、正極活物質を含む。このほかにも、イオン伝導性を高めるために電解質、リチウム塩、導電助剤などが含まれ得る。特に、正極または負極の少なくとも一方に電解質、好ましくは固体高分子電解質が含まれていることが望ましいが、バイポーラ電池の電池特性をより向上させるためには、双方に含まれることが好適である。

【0049】

上記正極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される、遷移金属とリチウムとの複合酸化物を使用できる。具体的には、 LiCOO_2 などのLi・CO系複合酸化物、 LiNiO_2 などのLi・Ni系複合酸化物、スピネル LiMn_2O_4 などのLi・Mn系複合酸化物、 LiFeO_2 などのLi・Fe系複合酸化物などが挙げられる。このほか、 LiFePO_4 などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MOO_3 などの遷移金属酸化物や硫化物； PbO_2 、 Ag_2O 、 NiOOH などが挙げられる。

【0050】

正極活物質の粒径は、製法上、正極材料を重合させる前の状態でペースト化してスプレーコートなどにより塗布して成膜し得るものであればよい。

【0051】

正極における、正極活物質、電解質（好ましくは固体高分子電解質）、リチウム塩、導電助剤の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。たとえば、正極内における電解質、特に固体高分子電解質の配合量が少なすぎると、活物質層内でのイオン伝導抵抗やイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、正極内における電解質、特に固体高分子電解質の配合量が多すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまう。したがって、これらの要因を考慮して、目的に合致した固体高分子電解質量を決定する。

【0052】

ここで現状レベルの固体高分子電解質（イオン伝導度： $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）を用いて電池反応性を優先するバイポーラ電池を製造する場合について、具体的に考えてみる。かような特徴を有するバイポーラ電池を得るには、導電助剤を多めにしたり活物質のかさ密度を下げたりして、活物質粒子間の電子伝導抵抗を低めに保つ。同時に空隙部を増やし、該空隙部に固体高分子電解質を充填する。かような処理によって固体高分子電解質の割合を高めるとよい。

【0053】

10

20

30

40

50

正極の厚さは、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極活物質層の厚さは10～500μm程度である。

【0054】

〔負極（負極活物質層）〕

負極は、負極活物質を含む。また、正極同様に、イオン伝導性を高めるために電解質、リチウム塩や導電助剤などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に〔正極〕の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0055】

負極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。ただし、バイポーラ電池では、固体高分子電解質が好適に用いられるため、該固体高分子電解質での反応性を考慮すると、金属酸化物、リチウム－金属複合酸化物金属、カーボンなどが好ましい。より好ましくは、カーボン、遷移金属酸化物、リチウム－遷移金属複合酸化物である。さらに好ましくは、チタン酸化物、リチウム－チタン複合酸化物、カーボンである。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0056】

〔電解質〕

電解質としては、固体高分子電解質、または高分子ゲル電解質であっても液絡を防止することができるものであれば利用することができる。また、これらを併用することもできる。さらに、電解質を多層構造とすることもでき、正極側と負極側とで、電解質の種類や成分配合比を変えた層を形成することもできる。

20

【0057】

高分子ゲル電解質を用いる場合、該高分子ゲル電解質を構成するポリマーと電解液との比率（質量比）が、20：80～95：5と比較的電解液の比率が小さい範囲であるが、より好ましくは固体高分子電解質である。これは、固体高分子電解質は、高分子ゲル電解質や液体電解質に比して耐熱性に優れ、熱分解したり、高温でガス化したり、発火したりするおそれがなく、また、釘刺し耐性に優れ外部負荷等での破損による液漏れや短絡が生じにくく、さらにコンパクトで形状が自由にできるという固体高分子電解質に固有の特性を有効に利用することができるためである。

30

【0058】

上記固体高分子電解質は、イオン伝導性を有する高分子から構成される層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。固体高分子電解質としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解する。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

40

【0059】

また、高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

【0060】

なお、ここで、固体高分子電解質と高分子ゲル電解質との違いを以下のように規定する。

【0061】

ポリエチレンオキシド（PEO）などの固体高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものが高分子ゲル電解質である。

50

【0062】

また、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）など、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、電解液を保持させたものも高分子ゲル電解質にあたる。

【0063】

高分子ゲル電解質を構成するポリマーと電解液の比率は幅広く、ポリマー（高分子）100%を固体高分子電解質、電解液100%を液体電解質とすると、その中間体はすべて高分子ゲル電解質にあたる。

【0064】

上記固体高分子電解質は、イオン伝導性を有する高分子であれば、特に限定されるものではない。イオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド（P E O）、ポリプロピレンオキシド（P P O）などのポリアルキレンオキシド系高分子、これらの共重合体などが挙げられる。なお共重合体では、少なくともイオン伝導性を有する高分子鎖を有するものであればよく、たとえば、ポリフッ化ビニリデンのようなイオン導電性を持たないものとの共重合体であるポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）などであってもよい。上記ポリアルキレンオキシド系高分子は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解する。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する点で有利である。

【0065】

上記高分子ゲル電解質は、上記に規定したように、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

【0066】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）としては、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiASF_6 、 LiTf_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキササン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒（可塑剤）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0067】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリビニルクロライド（P V C）、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、P A N、P M M Aなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

【0068】

上記リチウム塩としては、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiASF_6 、 LiTf_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0069】

10

20

30

40

50

導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0070】

これら固体高分子電解質もしくは高分子ゲル電解質は、電池を構成する高分子電解質のほか、上記したように正極および／または負極にも含まれ得るが、電池を構成する高分子電解質、正極、負極によって異なる高分子電解質を用いてもよいし、同一の高分子電解質を使用してもよいし、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

【0071】

電解質の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトなバイポーラ電池を得るためには、電解質としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましい。一般的な固体高分子電解質層の厚さは10～100μm程度である。電解質の形状は、製法上の特徴を生かして、電極（正極または負極）の上面ならびに側面外周部も被覆するように形成することも容易であり、機能、性能面からも部位によらず常に略一定の厚さにする必要はない。

【0072】

ところで、本実施の形態において、好ましく使用される固体高分子電解質用の高分子は、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。したがって、溶液系のリチウムイオン電池で一般に使用される酸化還元電位の高い正極剤を使用する場合には、負極の容量が、固体高分子電解質を介して対向する正極の容量より少ないことが好ましい。負極の容量が対向する正極の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極および負極の容量は、正極および負極を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。

【0073】

ただし、負極の容量が対向する正極の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。たとえば、一のセルの平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0074】

〔絶縁層〕

絶縁層（不図示）は、集電体同士が接触したり、電解液が漏れ出したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものである。

【0075】

該絶縁層としては、製法上、スプレーコートなどの薄膜製造技術により、いかなる形状を有するものにも製膜して形成し得るものであり、かつ絶縁性、電解質の漏出や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性などを有するものであればよく、たとえば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

【0076】

〔正極タブおよび負極タブ〕

正極タブおよび負極タブに関しては、通常リチウムイオン電池で用いられる公知の電極タブを用いることができる。

【0077】

〔電池外装材（電池ケース）〕

バイポーラ電池は、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池要素を電池外装材ないし電池ケースに収容している。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆した高分子－金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなど、従来公

10

20

30

40

50

知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着により接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。この場合、上記正極および負極タブは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また、図5に示したように、熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。

【0078】

<実験例>

上述のように構成される本第1の実施の形態によるバイポーラ電池を実際に製作し、充放電試験を行った。

【0079】

[サンプル電池の製作]

(正極形成)

正極活物質として LiMn_2O_4 (41.7%)、導電補助剤としてアセチレンブラック (8.3%)、ポリマーとしてポリエチレンオキシド (PEO) とポリプロピレンオキシド (PPO) の共重合体 (33.3%)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (16.7%)、スラリー粘度材調整溶媒としてNMP (適量)、重合開始剤としてAIBN (ポリマー量に対して1000PPm) を、混合し、正極スラリーを調整した。

【0080】

上記正極スラリーを、集電体として用いる20 μm 厚のステンレス箔の片面に塗布し、これを本発明による製造装置1の圧力容器2内に載置して、アルゴンガスにより圧力容器2内をバージし、さらに圧力容器2内をアルゴンガスによって1MPaまで加圧した。

【0081】

その後、ヒーター6により圧力容器2内を110℃まで加熱し、この温度を5時間維持した。

【0082】

これにより正極スラリーが重合して正極となった。できあがった正極の厚さは40 μm であった。

【0083】

(負極形成)

負極活物質として $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ (28.1%)、導電補助剤としてアセチレンブラック (8.4%)、ポリマーとしてポリエチレンオキシド (PEO) とポリプロピレンオキシド (PPO) の共重合体 (42.1%)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (21.3%)、スラリー粘度材調整溶媒としてNMP (適量)、重合開始剤としてAIBN (ポリマー量に対して1000PPm) を、混合し、負極スラリーを調整した。

【0084】

上記負極スラリーを、上記正極が既に片面に形成されている集電体 (20 μm 厚のステンレス箔) の正極が形成されていない面に塗布し、これを本発明による製造装置1の圧力容器2内に載置して、アルゴンガスにより圧力容器2内をバージし、さらに圧力容器2内をアルゴンガスによって1MPaまで加圧した。

【0085】

その後、ヒーター6により圧力容器2内を110℃まで加熱し、この温度を5時間維持した。

【0086】

これにより負極スラリーが重合して負極となった。できあがった負極の厚さは40 μm であった。

【0087】

これにより1枚の集電体の両面にそれぞれ正極と負極の形成されたバイポーラ電極ができあがった。

【0088】

10

20

30

40

50

(電池製作)

以上のようにして形成されたバイポーラ電極を用いて、正極に $50\mu\text{m}$ 、負極に $50\mu\text{m}$ の電解質をそれぞれ塗布して、この電解質を正極と負極で挟みこむようにして単電池を構成し（したがって、電解質の厚さは $100\mu\text{m}$ である）、この単電池が5層となるように集電体を積層して、電池要素を製作した。用いた電解質は、ポリエチレンオキシド（PEO）とポリプロピレンオキシド（PPO）の共重合体に、ポリマーが有する酸素原子のモル数 $[\text{O}]$ と、電解質内に溶解しているリチウムイオンのモル数 $[\text{Li}]$ が、 $[\text{O}]/[\text{Li}]=16$ という比になるように、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ を溶解させた固体高分子電解質である。

【0089】

なお、電池要素の端部集電体のみは、上述した方法により、集電体の片面に正極のみを形成したものと、負極のみを形成したものをそれぞれ用いている。

【0090】

以上のようにして製作した電池要素の端部集電体に電極タブを取り付けて、ラミネートパックし、バイポーラ電池とした。このバイポーラ電池を実施例と称する。

【0091】

なお、比較のために、正極および負極の形成において加圧しないで、すなわち大気圧下において加熱のみにより正極スラリーおよび負極スラリーを重合させた電極を用いたバイポーラ電池も製作した。このバイポーラ電池を比較例と称する。

【0092】

[評価]

充放電試験を行った。試験は、実施例および比較例の電池を、いずれも 21V まで充電し、 0.1C/A で 12.5V になるまで放電を行った。

【0093】

試験の結果、正極単位体積当たりの放電容量は、本発明を適用した実施例の電池では、 $75\text{mAh}/\text{cm}^3$ であった。一方、加圧していない電極を用いた比較例の電池においては、 $43\text{mAh}/\text{cm}^3$ であった。

【0094】

この充放電試験の結果からわかるように、加圧しながら重合させた電極を用いた電池では、単位体積あたりの充放電容量を高くすることができる。また、電極活物質の充填密度が向上することにより、活物質粒子同士の接触がよくなり、電極の内部抵抗が低減し、出力が向上する。

【0095】

以上説明したように、本発明を適用した第1の実施の形態によれば、バイポーラ電極を加圧下において重合させて形成することにより電極活物質の充填密度を上げることが可能となり、電極の単位体積あたりの出力を向上させることができる。

【0096】

(第2の実施の形態)

第2の実施の形態は、上述した第1の実施の形態によるバイポーラ電池を複数個接続した組電池である。

【0097】

図6は、第3の実施の形態による組電池の斜視図であり、図7は、内部構成を上方から見た図面である。

【0098】

図示するようにこの組電池50は、上述した第1の実施の形態によるバイポーラ電池20（図5参照）を複数個直列に接続したものをさらに並列に接続したものである。バイポーラ電池20同士は、導電バー53により各電池の電極23および24が接続されている。この組電池50には電極ターミナル51および52が、この組電池50の電極として組電池50の一側面に設けられている。

【0099】

10

20

30

40

50

この組電池においては、電池 20 を直接に接続しさらに並列に接続する際の接続方法として、超音波溶接、熱溶接、レーザー溶接、リベット、かしめ、電子ビームなどを用いることができる。このような接続方法をとることで、長期的信頼性のある組電池を製造することができる。

【0100】

本第 2 の実施の形態による組電池によれば、前述した第 1 の実施の形態による電池を用いて組電池化することで、同じ大きさの組電池であれば従来より高容量、高出力と得ることができる。

【0101】

なお、組電池としてのバイポーラ電池 20 の接続は、バイポーラ電池 20 を複数個すべて並列に接続してもよいし、また、バイポーラ電池 20 を複数個すべて直列に接続してもよい。

【0102】

(第 3 の実施の形態)

第 3 の実施の形態は、上述した第 2 の実施の形態による組電池を複数個接続した組電池モジュールである。

【0103】

図 8 は、第 3 の実施の形態による組電池モジュールの斜視図である。

【0104】

この組電池モジュール 60 は、前述した第 2 の実施の形態による組電池 50 を複数個積層し、各組電池 50 の電極ターミナル 51、52 を導電バー 61 および 62 によって接続し、モジュール化したものである。

【0105】

このように、組電池 50 をモジュール化することによって、電池制御を容易にし、たとえば電気自動車やハイブリッド自動車などの車搭載用として最適な組電池モジュールとなる。そして、この組電池モジュール 60 は、上述した組電池を用いたものであるから長期的信頼性の高いものとなる。

【0106】

なお、このような組電池モジュールも組電池の 1 種である。

【0107】

(第 4 の実施の形態)

第 4 の実施の形態は、上述した第 3 の実施の形態による組電池モジュールを搭載し、モータの電源として使用してなる自動車である。組電池モジュールをモータ用電源として用いる自動車としては、たとえば電気自動車、ハイブリッド自動車など、車輪をモータによって駆動している自動車である。

【0108】

参考までに、図 9 に、組電池モジュール 60 を搭載する自動車 100 の概略図を示す。自動車に搭載される組電池モジュール 60 は、上記説明した特性を有する。このため、組電池モジュール 60 を搭載してなる自動車は高い耐久性を有し、長期間に渡って使用した後であっても十分な出力を提供しうる。

【0109】

以上本発明を適用した実施の形態を説明したが、本発明は、これらの実施の形態に限定されるものではない。たとえば、上述した実施の形態では、バイポーラ電極構造を持つバイポーラ電池の製造を例に説明したが、本発明は、このようなバイポーラ電極の製造に限定されるものではなく集電体の片面にのみ電極を持つタイプのリチウムイオン 2 次電池の製造にも好適であり、電極の充填密度を向上しその出力を上げることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明によるリチウムイオン 2 次電池の製造装置を説明するための説明図である。

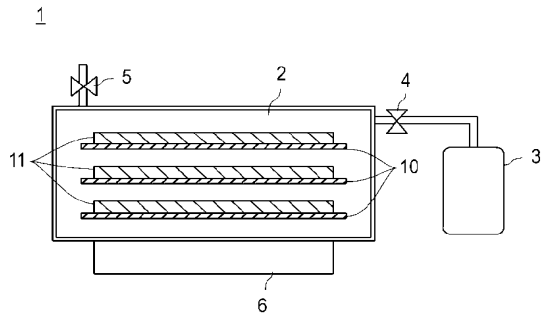
【図 2】本発明によるリチウムイオン 2 次電池の製造方法を説明するための図面である。

- 【図 3】図 2 に続く、リチウムイオン 2 次電池の製造方法を説明するための図面である。
【図 4】図 3 に続く、リチウムイオン 2 次電池の製造方法を説明するための図面である。
【図 5】パイボラ電池の外観を示す斜視図である。
【図 6】上記パイボラ電池を用いた組電池を示す斜視図である。
【図 7】上記組電池の内部構成を上方から見た図面である。
【図 8】上記組電池を複数接続した電池モジュールを示す斜視図である。
【図 9】上記電池モジュールを搭載した自動車を示す図面である。

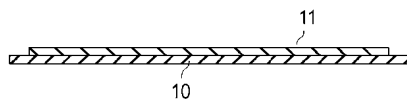
【符号の説明】

- 1 製造装置
- 2 圧力容器
- 3 ガスボンベ
- 4 バルブ
- 5 圧力開放弁
- 6 ヒーター
- 10 集電体
- 11 正極スラリー
- 11 正極
- 12 負極スラリー
- 12 負極
- 13 電解質
- 15 電池要素
- 20 パイボラ電池
- 23、24 電極タブ
- 50 組電池
- 60 組電池モジュール
- 100 自動車

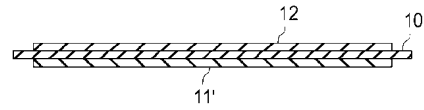
【図 1】



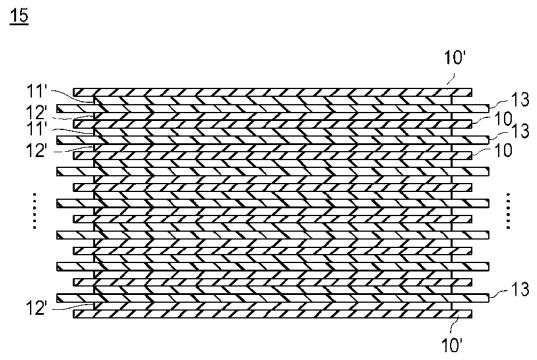
【図 2】



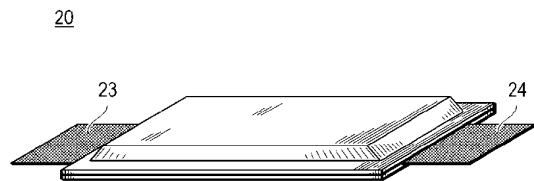
【図 3】



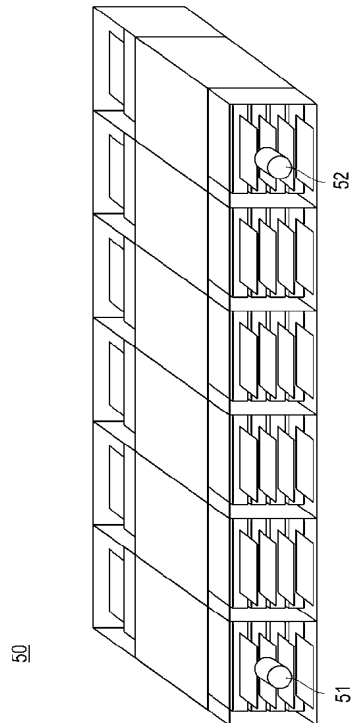
【図 4】



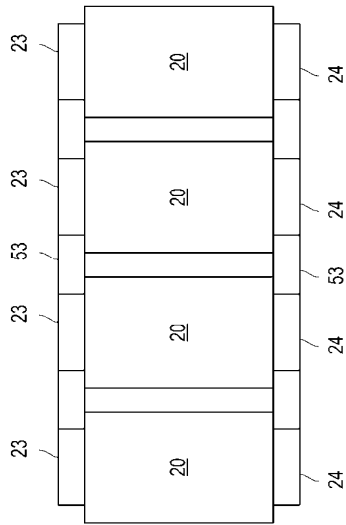
【図 5】



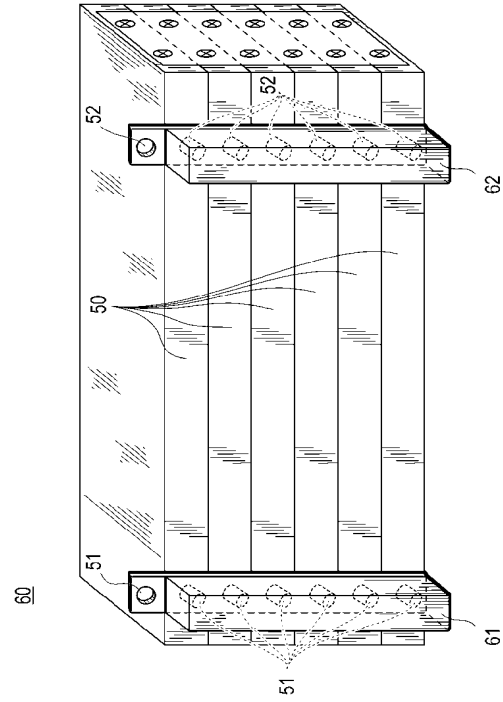
【図 6】



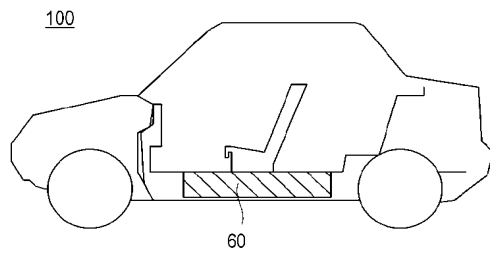
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 仙北谷 良一

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 福沢 達弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL03 AL08 AM16 BJ23 CJ03 CJ11 CJ30 DJ07
HJ15

5H050 AA08 BA18 CA07 CB03 CB09 DA02 DA03 DA04